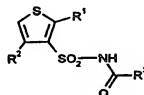




PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 409/12, 413/12, 333/34, A01N 43/653		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/24787
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	11. Juni 1998 (11.06.98)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP97/06560		
(22) Internationales Anmeldedatum:	24. November 1997 (24.11.97)		
(30) Prioritätsdaten:	4. Dezember 1996 (04.12.96) DE		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):	BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	MÜLLER, Klaus-Helmuth [AT/DE]; Seifstrasse 19, D-40593 Düsseldorf (DE). GESING, Ernst, Rudolf, F. [DE/DE]; Triller Graben 4, D-40699 Erkath-Hochdahl (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [DE/DE]; Goethestrasse 18, D-40764 Langenfeld (DE). JANSEN, Johannes, Rudolf [DE/DE]; Knipprather Strasse 47, D-40789 Monheim (DE). KIRSTEN, Rolf [DE/DE]; Carl-Langhans-Strasse 27, D-40789 Monheim (DE). KLUTH, Joachim [DE/DE]; Vimeburgstrasse 69, D-40764 Langenfeld (DE). KÖNIG, Klaus [DE/DE]; Zum Haltenberg 40, D-51519 Odenthal (DE). PHILIPP, Ulrich [DE/DE]; Hochstadenstrasse 1-3, D-50674 Köln (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter:	BAYER AKTIENGESellschaft; D-51368 Leverkusen (DE).		
(81) Bestimmungsstaaten:	AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), europäisches Patent (AM, AZ, BY, KC, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).		
Veröffentlicht	Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.		
(54) Title: THIENYLSULFONYLAMINO(THIO)CARBONYL COMPOUNDS			
(54) Bezeichnung: THIENYLSULFONYLAMINO(THIO)CARBONYLVERBINDUNGEN			
(57) Abstract			
<p>This invention concerns new thienylsulfonylamino(thio)carbonyl compounds of formula (I) in which Q stands for oxygen of sulfur, R¹ stands for cyano, halogen or alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, alkenyloxy or alkynyloxy, optionally substituted in each case by cyano, halogen or C₁-C₁₄ alkoxy and having up to 6 carbon atoms, R² stands for cyano, halogen or alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, alkenyloxy or alkynyloxy, optionally substituted in each case by cyano, halogen or C₁-C₁₄ alkoxy and having up to 6 carbon atoms, and R³ stands for in each case optionally substituted heterocycle with 5 ring members of which at least one stands for oxygen, sulfur or nitrogen and one to three more stand for nitrogen. The invention also relates to salts of compounds of formula (I), processes, and new intermediate products for producing these new compounds, and their use as herbicides.</p>			
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft neue Thienylsulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der Formel (I), in welcher Q für Sauerstoff oder Schwefel steht, R¹ für Cyano, Halogen oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₁₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkynyloxy mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, R² für Cyano, Halogen oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₁₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkynyloxy mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, und R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclus mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können, sowie Salze von Verbindungen der Formel (I), Verfahren und neue Zwischenprodukte zur Herstellung der neuen Verbindungen und deren Verwendung als Herbizide.</p>			



(1)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

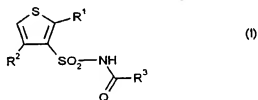
AL Albanien	ES Spanien	LS Lesotho	SI Slowenien
AM Armenien	FI Finnland	LT Litauen	SK Slowakei
AT Österreich	FR Frankreich	LU Luxemburg	SN Senegal
AU Australien	GA Gabon	LV Lettland	SW Swasiland
AZ Aserbaidschan	GB Vereinigtes Königreich	MC Monaco	TD Tschad
BA Bosnien-Herzegowina	GE Georgien	MD Republik Moldau	TG Togo
BB Barbados	GH Ghana	MG Madagaskar	TJ Tadschikistan
BE Belgien	GN Guinea	MK Die ehemalige jugoslawische	TM Turkmenistan
BF Burkina Faso	GR Griechenland	Republik Mazedonien	TR Türkei
BG Bulgarien	HU Ungarn	ML Mali	TT Trinidad und Tobago
BJ Benin	IE Irland	MN Mongolei	UA Ukraine
BR Brasilien	IL Israel	MR Mauretanien	UG Uganda
BY Belarus	IS Island	MW Malawi	US Vereinigte Staaten von
CA Kanada	IT Italien	MX Mexiko	Amerika
CF Zentralafrikanische Republik	JP Japan	NE Niger	UZ Usbekistan
CG Kongo	KE Kenia	NL Niederlande	VN Vietnam
CH Schweiz	KG Kirgisistan	NO Norwegen	YU Jugoslawien
CI Côte d'Ivoire	KP Demokratische Volksrepublik	NZ Neuseeland	ZW Zimbabwe
CM Kamerun	KR Korea	PL Polen	
CN China	KR Republik Korea	PT Portugal	
CU Kuba	KZ Kasachstan	RO Rumänien	
CZ Tschechische Republik	LC St. Lucia	RU Russische Föderation	
DE Deutschland	LI Lichtenstein	SD Sudan	
DK Dänemark	LK Sri Lanka	SE Schweden	
EE Island	LR Liberia	SG Singapur	

Thienylsulfonylamino(thio)carbonylverbindungen

Die Erfindung betrifft neue Thienylsulfonylamino(thio)carbonylverbindungen, mehrere Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Sulfonylaminocarbonylverbindungen herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266, DE 4029753). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen Thienylsulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I),



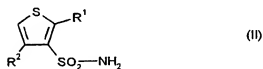
in welcher

- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R¹ für Cyano, Halogen oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht,
- R² für Cyano, Halogen oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, und
- R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocycl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I) gefunden.

Man erhält die neuen Thienylsulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I), wenn man

(a) Sulfonamide der allgemeinen Formel (II)



in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel (III)



in welcher

Q und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben und

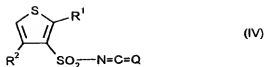
Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(b) Sulfonyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV)

3



in welcher

5

Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

10



in welcher

15

R³⁻¹ für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für >N-H steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(c) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

20



in welcher

25

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

4

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)



5 in welcher

R^3-I die oben bei (b) angegebene Bedeutung hat,

und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII)

10



in welcher

15 Q die oben angegebene Bedeutung hat und

M für ein Metalläquivalent steht,

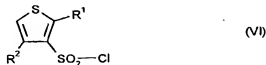
gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

20

oder wenn man

(d) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

25



in welcher

30 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

5

mit (Thio)Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (VIII)



5

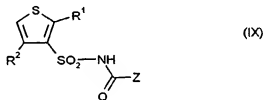
in welcher

Q und R^3 die oben bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder wenn man

15 (e) Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)



in welcher

20

Q , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

25 mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)



6

in welcher

R^{3-1} die oben bei (b) angegebene Bedeutung hat,

- 5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d) oder (e) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

10

Die Verfahren (b), (c) und (e) sind naturgemäß nur zur Herstellung solcher Verbindungen der Formel (I) geeignet, bei denen R^3 für R^{3-1} steht.

- 15 Die neuen Thienylsulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

- 20 Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

- R^1 für Cyano, Halogen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C_2 - C_4 -Alkenyl oder C_2 - C_4 -Alkynyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C_2 - C_4 -Alkenyloxy oder C_2 - C_4 -Alkinyloxy steht,
- 25

- R^2 für Cyano, Halogen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C_2 - C_4 -Alkenyl oder C_2 - C_4 -Alkynyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -
- 30

7

Alkoxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyloxy oder C₂-C₄-Alkinyloxy steht, und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclus der nachstehenden Formeln steht



worin

Q¹, Q² und Q³ jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

R⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C₂-C₁₀-Alkylidenamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

25

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-

8

5 C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkyl-carbonyl-amino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkynylthio, C₃-C₆-Alkenylamino oder C₃-C₆-Alkynylamino, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₅-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, 15 Phenoxy, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkylthio, Phenyl-amino oder Phenyl-C₁-C₄-alkylamino steht, oder

20 R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

25 R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio, Alkynylthio, Alkylsulfinyl oder Alkyl-sulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen.

30 Gegenstand der Erfindung sind weiter vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-am-

9

monium-Salze von Verbindungen der Formel (I), in welcher Q, R¹, R² und R³ die oben vorzugsweise angegebene Bedeutung haben.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy steht,

R² für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy steht, und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht



30 worin

Q¹, Q² und Q³ jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

- 5 R⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, 10 Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyl-oxy oder Butenyloxy, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebe- 15 nenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht
- 20 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, 25 i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclo-
- 30

II

pentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Propenylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für Cyclopropyl stehen.

Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäßer Verbindungen sind die Verbindungen der Formel (I), in welcher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

R² für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht und

R³ für gegebenenfalls substituiertes Triazolinylnyl der nachstehenden Formel steht,



workin

5 Q¹ für Sauerstoff oder Schwefel steht sowie

R⁴ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl, für Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, für Propenyloxy, für Dimethylamino oder für Cyclopropyl steht,

R⁵ für Chlor oder Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl,

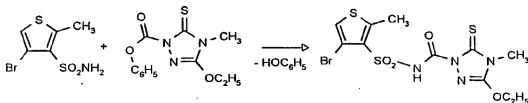
13

Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen.

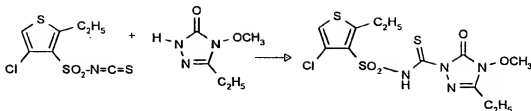
Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

Verwendet man beispielsweise 4-Brom-2-methyl-thiophen-3-sulfonamid und 5-Ethoxy-4-methyl-2-phenoxycarbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

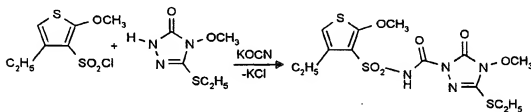


Verwendet man beispielsweise 4-Chlor-2-ethyl-3-thienylsulfonyl-isothiocyanat und 5-Ethyl-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

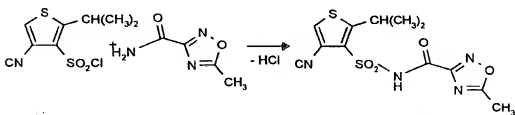
14



- 5 Verwendet man beispielsweise 4-Ethyl-2-methoxy-thiophen-3-sulfochlorid, 5-Ethylthio-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und Kaliumcyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

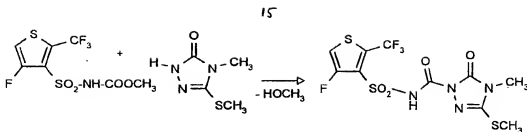


- 10 Verwendet man beispielsweise 4-Cyano-2-isopropylthiophen-3-sulfochlorid und 5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



15

- 20 Verwendet man beispielsweise N-(4-Fluor-2-trifluormethylthiophen-3-yl-sulfonyl)-O-methyl-urethan und 4-Methyl-5-methylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

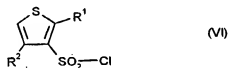


Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonamide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben R^1 und R^2 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^1 und R^2 angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Sulfonamide der Formel (II), wenn man Sulfonsäurechloride der Formel (VI)

15



in welcher

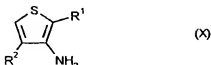
R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Ammoniak, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Wasser, bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbispiele).

25

Die Sulfonsäurechloride der Formel (VI) sind ebenfalls noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Sulfochloride der Formel (VI), wenn man entsprechende Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (X)



in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Alkalimetallnitrit, wie z.B. Natriumnitrit, in Gegenwart von Salzsäure bei Temperaturen zwischen -10°C und +10°C umgesetzt und die so erhaltene Diazoniumsalzlösung mit Schwefeldioxid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Dichlormethan, 1,2-Dichlor-ethan oder Essigsäure, und in Gegenwart eines Katalysators, wie z.B. Kupfer(I)-chlorid und/oder Kupfer(II)-chlorid, bei Temperaturen zwischen -10°C und +50°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die als Vorprodukte benötigten Aminoverbindungen der Formel (X) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE 33 03 388).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thio)Carbonsäurederivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben Q und R³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für Q und R³ angegeben wurde; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, insbesondere für Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 459244, EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266).

- 5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonyliso(thio)cyanate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben Q, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbe-
- 10 sondere bevorzugt für Q, R¹ und R² angegeben wurde.

Die Sulfonyliso(thio)cyanate der Formel (IV) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

- 15 Man erhält die neuen Sulfonyliso(thio)cyanate der Formel (IV), wenn man Sulfonamide der allgemeinen Formel (II) - oben - mit Phosgen bzw. Thiophosgen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Alkylisocyanats, wie z.B. Butylisocyanat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z.B. Diazabicyclo[2.2.2]octan, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, bei
- 20 Temperaturen zwischen 80°C und 150°C umsetzt und nach Ende der Umsetzung die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck abdestilliert (vgl. die Herstellungsbeispiele).

- Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (e) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Heterocyclen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) steht R³⁻¹ vorzugsweise für gegebenenfalls substituiertes TriazolinyI der nachstehenden Formel,



10

worin Q¹ für Sauerstoff oder Schwefel steht und die Reste R⁴ und R⁵ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen haben, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R⁴ bzw. R⁵ angegeben wurden.

5

Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266).

10

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (c) und (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonsäurechloride sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der Formel (VI) haben R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹ und R² angegeben wurde.

15

Die Sulfonsäurechloride der Formel (VI) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung und können wie oben beschrieben hergestellt werden.

20

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thio)Carbonsäureamide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In der Formel (VIII) haben Q und R³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für Q und R³ angegeben wurde.

25

Die Ausgangsstoffe der Formel (VIII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 459244).

30

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In der Formel (IX) haben

Q, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für Q, R¹ und R² angegeben wurde; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, insbesondere für Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IX) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

- Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol; Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan; Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton; Ester wie Essigssäuremethylester und -ethylester; Nitrile wie z.B. Acetonitril und Propionitril; Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

- Als Reaktionshilfsmittel bzw. als Säureakzeptoren können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetallhydroxide wie z.B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z.B. Calciumhydroxid, Alkalicarbonat und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-tert-butylat, ferner basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diaza-

20

bicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

5 Die Reaktionstemperaturen können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +100°C.

10 Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

15 Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei den erfindungsgemäßen
20 Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls Salze hergestellt werden. Man erhält solche Salze in einfacher Weise nach
25 üblichen Salzbildungsmethoden, beispielsweise durch Lösen oder Dispergieren einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Methylchlorid, Aceton, tert-Butyl-methylether oder Toluol, und Zugabe einer geeigneten Base. Die Salze können dann - gegebenenfalls nach längerem Rühren - durch Einengen oder Absaugen isoliert werden.

30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defolians, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten auf-

21

wachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbe-

22

kämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren.

- 10 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.
- 15 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.
- 20 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.
- 25
- 30 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen

23

in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum-
erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkyl-
arylpolyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweiß-
hydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive
können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

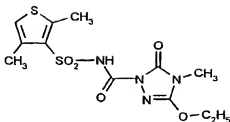
Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Asulam, Atrazine, Azimsulfuron, Benazolin, Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bi-

- alaphos, Bifenox, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butylate, Cafenstrole, Carbetamide, Chlormethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinmethylin, Cinosulfuron, Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clopyralid, Clopyrasulfuron, Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallylate, Dicamba, Dicllofop(-methyl), Difenzoquat, Diflufenican, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Etobenzanid, Fenoxaprop(-ethyl), Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-methyl), Flazasulfuron, Fluazifop(-butyl), Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurenol, Fluridone, Fluroxypyr, Flurprimidol, Flurtamone, Fomesafen, Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop(-ethoxyethyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isoxaben, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron(-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiazon, Oxyfluorfen, Paraquat, Pendimethalin, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyributicarb, Pyridate, Pyriithiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quizalofop(-ethyl), Quizalofop(-p-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Tebutam, Tebuthiuron, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin und Triflursulfuron.

2.5

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

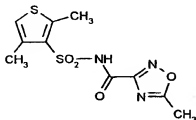
- 5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.
- 10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.
- 15 Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.
- 20 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:Beispiel 1

(Verfahren (a))

Zu einer Lösung von 1,6 g (6,4 mMol) 5-Ethoxy-4-methyl-2-phenoxycarbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in 30 ml Acetonitril gibt man nacheinander 1,3 g (6,8 mMol) 2,4-Dimethyl-thiophen-3-sulfonamid und 1,1 g (7 mMol) 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU). Die Reaktionsmischung wird ca. 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingengt. Der Rückstand wird dann in Methylenchlorid aufgenommen, mit 1N-Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingengt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Man erhält 1,1 g (50% der Theorie) 5-Ethoxy-4-methyl-2-(2,4-dimethylthien-3-yl)sulfonylaminocarbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 158°C.

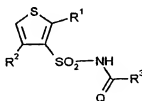
Beispiel 2

(Verfahren (d))

2,0 g (36 mMol) Kaliumhydroxid-Pulver werden bei 20°C bis maximal 35°C zu einer Lösung von 1,52 g (12,0 mMol) 5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid in 150 ml Dioxan gegeben. Nach 30 Minuten werden im Wasserstrahlvakuum bei 30°C bis 35°C ca. 50 ml Dioxan abdestilliert. Anschließend wird die Mischung portionsweise mit 2,65 g (12,6 mMol) 2,4-Dimethyl-thiophen-3-sulfochlorid versetzt und die Reaktionsmischung wird ca. 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit 2N-Salzsäure angesäuert. Dann wird zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Man erhält 0,7 g (19% der Theorie) N-(2,4-Dimethyl-thien-3-yl-sulfonyl)-5-methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid vom Schmelzpunkt 164°C.

Analog zu den Beispielen 1 und 2 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.



(I)

Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)







Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
3	O	CH ₃	CH ₃		152
4	O	CH ₃	CH ₃		179
5	O	CH ₃	CH ₃		120
6	O	CH ₃	CH ₃		137
7	O	CH ₃	CH ₃		122
8	O	CH ₃	CH ₃		107

Tabelle 1 (Fortsetzung)







Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
9	O	CH ₃	CH ₃		63
10	O	CH ₃	CH ₃		130
11	O	CH ₃	CH ₃		96
12	O	CH ₃	CH ₃		82
13	O	CH ₃	CH ₃		129
14	O	CH ₃	CH ₃		117

Tabelle 1 (Fortsetzung)

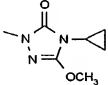
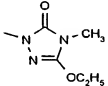
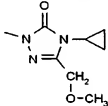
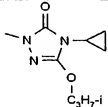
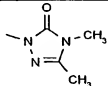
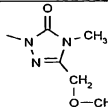
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
15	O	CH ₃	CH ₃		159
16	S	CH ₃	CH ₃		124
17	O	CH ₃	CH ₃		91
18	O	CH ₃	CH ₃		128
19	O	CH ₃	CH ₃		70
20	O	CH ₃	CH ₃		55

Tabelle 1 (Fortsetzung)

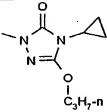
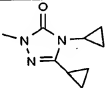
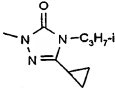
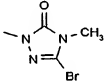
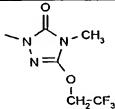
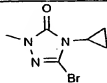
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
21	O	CH ₃	CH ₃		114
22	O	CH ₃	CH ₃		163
23	O	CH ₃	CH ₃		95
24	O	CH ₃	CH ₃		129
25	O	CH ₃	CH ₃		177
26	O	CH ₃	CH ₃		165

Tabelle 1 (Fortsetzung)

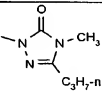
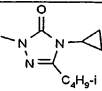
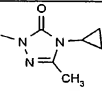
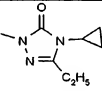
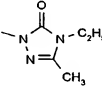
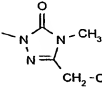
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
27	O	CH ₃	CH ₃		160
28	O	CH ₃	CH ₃		62
29	O	CH ₃	CH ₃		164
30	O	CH ₃	CH ₃		125
31	O	CH ₃	CH ₃		74
32	O	CH ₃	CH ₃		158

Tabelle 1 (Fortsetzung)

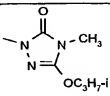
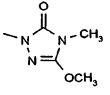
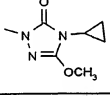
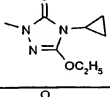
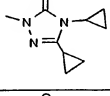
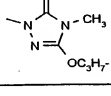
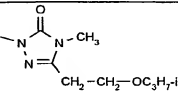
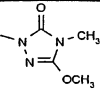
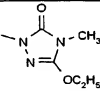
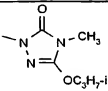
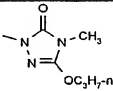
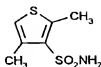
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
33	S	CH ₃	CH ₃		112
34	S	CH ₃	CH ₃		147
35	S	CH ₃	CH ₃		139
36	S	CH ₃	CH ₃		136
37	S	CH ₃	CH ₃		78
38	S	CH ₃	CH ₃		97

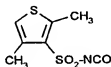
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
39	O	CH ₃	CH ₃		66
40	O	CH ₃	OCH ₃		
41	O	CH ₃	OCH ₃		
42	O	CH ₃	OCH ₃		
43	O	CH ₃	OCH ₃		

Ausgangsstoffe der Formel (II):**Beispiel (II-1)**

Eine Mischung aus 6,0 g (29 mMol) 2,4-Dimethyl-thiophen-3-sulfochlorid und 30 ml 25%iger wässriger Ammoniaklösung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Das hierbei kristallin angefallene Produkt wird dann durch Absaugen isoliert.

Man erhält 4,3 g (80% der Theorie) 2,4-Dimethyl-thiophen-3-sulfonamid vom Schmelzpunkt 135°C.

Ausgangsstoffe der Formel (IV):**Beispiel (IV-1)**

Eine Mischung aus 19,1 g (100 mMol) 2,4-Dimethyl-thiophen-3-sulfonamid, 10,0 g (100 mMol) Butylisocyanat und 100 ml Chloroform wird zum Sieden erhitzt und bei Rückflußtemperatur wird 4 Stunden lang Phosgen in die Mischung geleitet. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand einer Destillation im Ölpumpenvakuum unterworfen.

Man erhält 10,3 g (47% der Theorie) 2,4-Dimethyl-thien-3-yl-sulfonylisocyanat vom Siedebereich 135°C bis 140°C (bei 1 mbar).

Ausgangsstoffe der Formel (VI):Beispiel (VI-1)

5

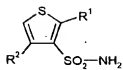
Eine Lösung von 13,9 g (109 mMol) 3-Amino-2,4-dimethyl-thiophen in 30 ml 10%iger Salzsäure wird auf 0°C abgekühlt und mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt. Unter Köhlen auf 0°C bis -5°C wird dann unter Rühren eine Lösung von 8,6 g (125 mMol) Natriumnitrit in 22 ml Wasser tropfenweise dazu gegeben. Die Reaktionsmischung wird etwa eine Stunde lang bei 0°C bis -5°C gerührt. Anschließend wird überschüssiges Natriumnitrit mit Amidosulfonsäure zerstört. Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung wird bei ca. 15°C zu einer Lösung von 12 g Schwefeldioxid in 100 ml 1,2-Dichlor-ethan tropfenweise gegeben. Dann werden 600 mg Kupfer(I)-chlorid und 600 mg Dodecyl-trimethylammoniumbromid dazu gegeben und die Reaktionsmischung wird etwa eine Stunde lang bei ca. 40°C und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Nach Zugabe von 6 g 30%iger Hydrogenperoxid-Lösung wird die Mischung weitere 30 Minuten gerührt. Die organische Phase wird dann abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand mit Petrolether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 9,6 g (42% der Theorie) 2,4-Dimethyl-thiophen-3-sulfochlorid vom Schmelzpunkt 79°C.

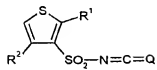
Jeweils analog zu den Beispielen (II-1), (IV-1) und (VI-1) können beispielsweise auch die in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formeln (II), (IV) und (VI) hergestellt werden:

30

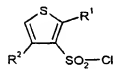
37



(II),



(IV) bzw.



(VI)

5

Tabelle 2: Beispiele für die Verbindungen der Formeln (II), (IV) und (VI) [d.h. die Reste R^1 und R^2 gelten für jede dieser 3 Formeln]; Q ist O oder S.

Beispiel-Nr. II- IV- VI-	R^1	R^2
2	CH_3	C_2H_5
3	CH_3	C_3H_7-n
4	CH_3	C_3H_7-i
5	CH_3	CF_3
6	CH_3	Cl
7	CH_3	OCH_3
8	CH_3	OC_2H_5
9	CH_3	OC_3H_7-n
10	CH_3	OC_3H_7-i
11	C_2H_5	CH_3
12	C_3H_7-n	CH_3
13	C_3H_7-i	CH_3

Anwendungsbeispiele:Beispiel A

5 Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.

20 Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

25 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

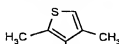
In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 3, 4, 5, 11 und 12 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie
30 z.B. Mais und Weizen, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter (vgl. Tabelle A).

"ai." (active ingredient) = Wirkstoff

40

Tabelle A: Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel-Nr.	Aufwand menge (g ai./ha)	Mais	Bro- mus	Cype- rus	Lo- lium	Se- taria	Chenopo- dium	Matri- caria	Sola- num
--	--------------------------------	------	-------------	--------------	-------------	--------------	------------------	-----------------	--------------



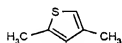
<chem>CC1=CN(C(=O)NN)N=C1C</chem>	125	5	100	100	100	100	100	100	100
-----------------------------------	-----	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(3)

Tabelle A: (Fortsetzung)

Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel-Nr.	Aufwand menge (g ai./ha)	Wei- zen	Bro- mus	Cyp- rus	Lo- lium	Sc- taria	Chenopo- dium	Matri- caria	Sola- num
--	--------------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	--------------	------------------	-----------------	--------------



125	0	100	95	100	100	100	100	100
-----	---	-----	----	-----	-----	-----	-----	-----

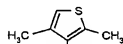
(1)

Tabelle A: (Fortsetzung)

Pre-emergence-Test/Gewächshaus

5

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel-Nr.	Aufwand menge (g ai./ha)	Weizen	Mais	Bro- mus	Cype- rus	Lo- lium	Sc- taria	Chenopo- dium	Matri- caria	Sola- num
--	--------------------------------	--------	------	-------------	--------------	-------------	--------------	------------------	-----------------	--------------



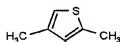
	125	0	0	95	95	100	100	90	90	80
--	-----	---	---	----	----	-----	-----	----	----	----

(4)

Tabelle A: (Fortsetzung)

Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel-Nr.	Aufwand menge (g ai./ha)	Bro- mus	Cype- rus	Lo- lium	Sc- taria	Chenopo- dium	Matri- caria	Sola- num
--	--------------------------------	-------------	--------------	-------------	--------------	------------------	-----------------	--------------



125

100

100

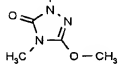
100

100

95

100.

95



(11)

Beispiel B**Post-emergence-Test**

5

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

20

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

25

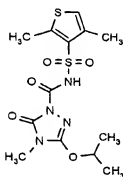
0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 6, 13 und 14 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Mais, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter (vgl. Tabelle B).

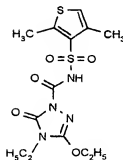
Tabelle B:

Post-emergence-Test/Gewächshaus

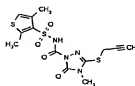
Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel-Nr.	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Setaria	Abutilon	Amaran- thus	Sinapis
--	---------------------------------	------	---------	----------	-----------------	---------



(6)



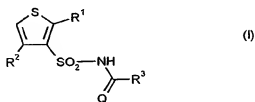
(13)



(14)

Patentansprüche

1. Thienylsulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für Cyano, Halogen oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyll, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht,

R² für Cyano, Halogen oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyll, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I).

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5

R¹ für Cyano, Halogen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl oder C₂-C₄-Alkynyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkoxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyloxy oder C₂-C₄-Alkinyloxy steht,

10

R² für Cyano, Halogen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl oder C₂-C₄-Alkynyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkoxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyloxy oder C₂-C₄-Alkinyloxy steht, und

15

20

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht



25

worin

Q¹, Q² und Q³ jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

- R⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C₂-C₁₀-Alkylidenamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,
- R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkynyloxy, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkynylthio, C₃-C₆-Alkenylamino oder C₃-C₆-Alkynylamino, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₅-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl-

So

amino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Phenoxy, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkylthio, Phenylamino oder Phenyl-C₁-C₄-alkylamino steht, oder

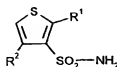
R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

sowie die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I).

3. Verfahren zur Herstellung von Thienylsulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) Sulfonamide der allgemeinen Formel (II),



(II)

51

in welcher

R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

5

mit (Thio)Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel (III),



10

in welcher

Q und R^3 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

Z. für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

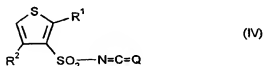
15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder daß man

20

(b) Sulfonyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV)



25

in welcher

Q, R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

52

H-R³⁻¹

(V)

in welcher

5

R³⁻¹ für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht,
von denen mindestens eines für >N-H steht,

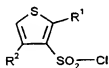
10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(c) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

15



(VI)

in welcher

20

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

H-R³⁻¹

(V)

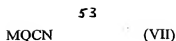
25

in welcher

R³⁻¹ die oben bei (b) angegebene Bedeutung hat,

und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII)

30



in welcher

5 Q die oben angegebene Bedeutung hat und

M für ein Metalläquivalent steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in
10 Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder daß man

(d) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

15



in welcher

20 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (VIII)



25

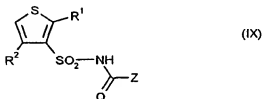
in welcher

Q und R³ die oben bei Formel (I) in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

5 oder daß man

(e) Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)



10

in welcher

Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und

15

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)



20

in welcher

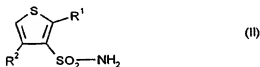
R³⁻¹ die oben bei (b) angegebene Bedeutung hat,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d) oder (e) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

4. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder einem ihrer Salze gemäß Anspruch 1.
5. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salzen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
7. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt:
8. Sulfonamide der allgemeinen Formel (II),



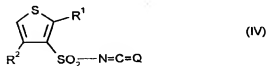
20

in welcher

R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

25

9. Sulfonyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV),



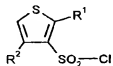
in welcher

56

Q, R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10. Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI),

5



(VI)

in welcher

- 10 R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.
PCT/EP 97/06560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D409/12 C07D413/12 C07D333/34 A01N43/653

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	DE 195 40 737 A (BAYER A.-G.; GERMANY) 7 May 1997 see definitions from R2 and R3 ---	1-10
Y	US 4 877 440 A (CHRISTENSEN J R ET AL) 31 October 1989 see definitions from Q and R1 ---	1-10
Y	EP 0 207 609 A (DU PONT DE NEMOURS, E. I., AND CO.; USA) 7 January 1987 see formula I definitions from Q and R1 and formula 2 and 25, pages 16 and 31, formula 8 page 18 and formula 12, page 21 ---	1-10
X		8-10
Y	EP 0 341 489 A (BAYER AG) 15 November 1989 cited in the application see definitions from R19 and R20 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 1998

Date of mailing of the international search report

03.04.98

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scruton-Evans, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 97/06560

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19540737 A	07-05-97	AU 7490996 A WO 9716449 A	22-05-97 09-05-97
US 4877440 A	31-10-89	US 4743290 A AU 595528 B AU 5758286 A CA 1257262 A DE 3683325 A EP 0207609 A AU 604831 B AU 1106488 A EP 0269386 A EP 0333770 A WO 8803922 A	10-05-88 05-04-90 27-11-86 11-07-89 20-02-92 07-01-87 03-01-91 16-06-88 01-06-88 27-09-89 02-06-88
EP 0207609 A	07-01-87	US 4668281 A AU 595528 B AU 5758286 A CA 1257262 A DE 3683325 A JP 62026281 A US 4877440 A JP 62242678 A US 4741757 A US 4743290 A	26-05-87 05-04-90 27-11-86 11-07-89 20-02-92 04-02-87 31-10-89 23-10-87 03-05-88 10-05-88
EP 341489 A	15-11-89	DE 3815765 A DE 58909390 D JP 2011579 A KR 9711282 B US 5405970 A US 5532378 A US 5057144 A US 5085684 A US 5625074 A US 5652372 A US 5631380 A US 5094683 A US 5149356 A US 5241074 A	23-11-89 28-09-95 16-01-90 09-07-97 11-04-95 02-07-96 15-10-91 04-02-92 29-04-97 29-07-97 20-05-97 10-03-92 22-09-92 31-08-93

Information on patent family members

PCT/EP 97/06560

Form PCY/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 97/06560

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D409/12 C07D413/12 C07D333/34 A01N43/653

Nach der internationalen Patenklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, Y	DE 195 40 737 A (BAYER A.-G.; GERMANY) 7. Mai 1997 siehe Definitionen von R2 und R3 ---	1-10
Y	US 4 877 440 A (CHRISTENSEN J R ET AL) 31. Oktober 1989 siehe Definitionen von Q und R1 ---	1-10
Y	EP 0 207 609 A (DU PONT DE NEMOURS, E. I., AND CO.; USA) 7. Januar 1987 siehe Formel I Definitionen von Q und r1 und Formel 2 und 25, Seiten 16 und 31, Formel 8 Seite 18 und Formel 12, Seite 21 ---	1-10
X	---	8-10
Y	EP 0 341 489 A (BAYER AG) 15. November 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Definitionen von R19 und R20 -----	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den eigentlichen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angesehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die die Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelischt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber noch dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzip oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. März 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03.04.98

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentplatz
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter:

Scruton-Evans, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/06560

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19540737 A	07-05-97	AU 7490996 A WO 9716449 A	22-05-97 09-05-97
US 4877440 A	31-10-89	US 4743290 A AU 595528 B AU 5758286 A CA 1257262 A DE 3683325 A EP 0207609 A AU 604831 B AU 1106488 A EP 0269386 A EP 0333770 A WO 8803922 A	10-05-88 05-04-90 27-11-86 11-07-89 20-02-92 07-01-87 03-01-91 16-06-88 01-06-88 27-09-89 02-06-88
EP 0207609 A	07-01-87	US 4668281 A AU 595528 B AU 5758286 A CA 1257262 A DE 3683325 A JP 62026281 A US 4877440 A JP 62242678 A US 4741757 A US 4743290 A	26-05-87 05-04-90 27-11-86 11-07-89 20-02-92 04-02-87 31-10-89 23-10-87 03-05-88 10-05-88
EP 341489 A	15-11-89	DE 3815765 A DE 58909390 D JP 2011579 A KR 9711282 B US 5405970 A US 5532378 A US 5057144 A US 5085684 A US 5625074 A US 5652372 A US 5631380 A US 5094683 A US 5149356 A US 5241074 A	23-11-89 28-09-95 16-01-90 09-07-97 11-04-95 02-07-96 15-10-91 04-02-92 29-04-97 29-07-97 20-05-97 10-03-92 22-09-92 31-08-93

